Aus der Medizinischen Universitätsklinik Rostock.
(Leiter: Prof. Dr. Curschmann)

Die Messung der Wasserstoffzahl des Harnes. Vergleichende Untersuchungen zur Methodik unter Berücksichtigung des Kohlensäure- und Eiweißfehlers.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde vorgelegt der
Hohen Medizinischen Fakultät der
Universität Rostock

von
Werner Eden
appr. Zahnarzt aus Wilhelmshaven.
1931.

Druck von Gustav Baron, Rüstringen-Wilhelmshaven.

Aus der Medizinischen Universitätsklinik Rostock.
(Leiter: Prof. Dr. Curschmann)

Die Messung der Wasserstoffzahl des Harnes. Vergleichende Untersuchungen zur Methodik unter Berücksichtigung des Kohlensäure- und Eiweißfehlers.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde vorgelegt der
Hohen Medizinischen Fakultät der
Universität Rostock

von
Werner Eden
appr. Zahnarzt aus Wilhelmshaven.
1931.

Druck von Gustav Baron, Rüstringen-Wilhelmshaven.

Gedruckt mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät
der Universität Rostock.

Referent: Privatdozent Dr. Mainzer.
Korreferent: Prof. Dr. Curschmann.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die Messung der Wasserstoffzahl des Harnes hat in den letzten Jahren für die Klassifizierung und Beurteilung der Nierenkranken eine erhebliche Bedeutung gewonnen. Klassifikationswert kommt den Ergebnissen solcher Messungen zu, seit Mainzer zeigte, daß nephrotische Nierenerkrankungen im allgemeinen eine der Blutreaktion naheliegende Wasserstoffzahl haben, während bei anderen schweren Nierenerkrankungen die Harnreaktion zumeist im sauren Gebiet liegt.

Ferner hat die Messung der Wasserstoffzahl des Harnes nach Alkaliverabreichung im weiten Umfange als Nierenfunktionsprobe Verwendung gefunden. Darüber besteht eine umfangreiche Literatur (Rehn und Günsberg, Rosenberg und Hellfors, Mainzer u. a.). Die Stellung der einzelnen Autoren zu der Frage der Verwertbarkeit der Methode als Funktionsprüfung ist verschieden; ihre Wiedergabe liegt außerhalb der Aufgabe dieser Untersuchung.

Jedenfalls hat das Verfahren eine solche Anwendungsbreite erlangt, und die erhobenen Befunde sind von so weittragender Bedeutung für die Klinik, daß eine vergleichende Untersuchung der zur Verfügung stehenden Methoden geboten erscheint, nachdem diese in den letzten Jahren durch die Verwendung der Chinhydronelektrode bei der elektrometischen Messung erweitert worden sind.

Zur Feststellung der Wasserstoffionenkonzentration kommen drei Methoden in Frage:

1. Die kolorimetrische oder Indikatorenmethode.
2. Die Messung mit der Wasserstoffelektrode.
3. Die Messung mit der Chinhydronelektrode.

Von den zahlreichen kolorimetrischen Methoden, die angewendet werden, sei hier nur die in Deutschland so gut wie allein geübte Messung mit den Indikatoren nach Michaelis besprochen, die von keinem anderen Verfahren an Brauchbarkeit übertroffen wird.

Die Methode beruht auf dem Prinzip, daß gewisse organische Farbstoffe, je nach dem Wasserstoffionengehalt der Lösung, verschiedene Färbungen zeigen, wie bekannt ist. Dabei

ist jeder einzelne Indikator nur für ein bestimmtes Bereich der Wasserstoffionenkonzentration brauchbar. Michaelis verwendet:

β-Dinitrophenol für	1,7—4,4 pH
α-Dinitrophenol für	2,0—4,7 pH
p-Nitrophenol für	4,7—7,9 pH
m-Nitrophenol für	6,3—9,0 pH.

Die elektrometrische Methode wurde zunächst nach den Arbeiten von Friedenthal, Soerensen und Michaelis als Wasserstoffelektrode verwendet.

In neuerer Zeit haben Ruß und Haber darauf aufmerksam gemacht, daß der metallische Wasserstoff der Platinwasserstoffelektrode durch Chinhydron ersetzt werden kann, woraus sich eine wesentlich einfachere Handhabung des Messungsverfahrens ergibt.

Bei der Messung der Wasserstoffzahl im allgemeinen ist die Verwendung der Wasserstoffelektrode die Standardmethode. Davon kann im Harn keine Rede sein, weil die Kohlensäure durch den strömenden Wasserstoff ausgetrieben wird. Dabei ist ein Verfahren wie im Blut mit seinem annähernd konstanten Kohlensäuredruck nicht anwendbar, da im Gegensatze zum Blut die Kohlensäurespannung des Harnes starken Schwankungen unterliegt, deren bedeutendes Ausmaß von Mainzer und Shen sowie von Mainzer und Bruhn festgestellt wurde. Bei Verwendung der Wasserstoffelektrode zur Messung der Wasserstoffzahl des Harnes tritt, wie gesagt, durch den eingeleiteten Wasserstoff ein Entweichen der Kohlensäure in den Gasraum ein. So nimmt die Spannung der Kohlensäure und die Acidität des Harnes allmählich ab, sodaß nach Einstellung des konstanten Potentials nicht die ursprüngliche Wasserstoffionenkonzentration gemessen wird. Da in alkalischen Harnen die Wasserstoffzahl weitgehend von der Kohlensäurespannung abhängig ist, so ergibt sich ein beträchtlicher Fehler für die Wasserstoffelektrode.

Auf den Fehler bei der Messung alkalischer Harne, der durch Abdunstung der Kohlensäure an der Luft entsteht, hat schon Marshall hingewiesen. Bei Benutzung der Wasserstoffelektrode zur Wasserstoffzahlmessung ist zu erwarten, daß dieser

Fehler, dessen Ausmaß noch nicht untersucht wurde, größer ist, da hier praktisch die gesamte Kohlensäure ausgetrieben wird.

Den Einfluß der Kohlensäure auf die Wasserstoffzahlmessung zeigen quantitativ die Tabellen VIII und IX.

Die Harne wurden unter Paraffin gesammelt. Den Versuchspersonen wurden teilweise zur Erzielung stärker alkalischer Harne 5—10 g Natriumbikarbonat gereicht. Zur elektrometrischen Messung benutzten wir für alle Versuche das Potentiometer von Lautenschläger, Tiegelelektroden nach Wulff-Kordatzki, Bezugselektrode: gesättigte Kalomelelektrode. Doppelte und dreifache Bestimmung unter Verwendung verschiedener Tiegel und Elektroden. Verdünnung der genuinen Harne mit 2 Volumteilen Wasser unter Paraffin. Kolorimetrische Messung und Messung mit der Chinhydronelektrode unter Paraffin. In den Versuchen mit Eiweißzusatz wurde der Eiweißgehalt refraktometrisch mit dem Pulfrichschen Instrument im Blutserum geschätzt und aus der zugesetzten Menge die resultierende Eiweißmenge errechnet. In den eiweißhaltigen Harnen wurde der Eiweißgehalt aus der Differenz des Stickstoffgehaltes vor und nach der Fällung des Eiweißes mit Trichloressigsäure durch Multiplikation mit 6,25 errechnet.

In den sauren und neutralen Harnen unter 7,0 pH kann von einem Kohlensäurefehler nicht die Rede sein. Es ergibt sich keine systematische Differenz zwischen den Ergebnissen der drei Meßmethoden. Jedoch oberhalb von 7,0 pH ist eine erhebliche Verschiebung der Gaskettenwerte nach der alkalischen Seite zu bemerken. Diese Verschiebung nimmt mit steigender Wasserstoffzahl zu. Doch ist ihre Zunahme nicht gleichmäßig. Hierfür ist das wechselnde Pufferungsvermögen der Harne verantwortlich zu machen. Der Harn als Puffersystem enthält sowohl kohlensaure als auch phosphorsaure Salze wie auch organische Säuren und Basen. In den sauren Harnen sind nur wenig kohlensaure Salze vorhanden. Daher ist eine Pufferung neben organischen Säuren hauptsächlich von den Phosphaten abhängig. Im alkalischen Harn ist aber soviel Bikarbonat vorhanden, daß es die Menge an Phosphaten erheblich übertrifft. In diesen Fällen ist der Harn wesentlich ein Bikarbonatkohlensäurepuffer. Seine Wasserstoffzahl ist in erster Linie von dem Verhältnis

der frei gelösten Kohlensäure und dem Bikarbonat abhängig, sodaß der Fehler der Wasserstoffelektrode dann größer werden muß.

Bei der kolorimetrischen Messung und bei der Chinhydronelektrode ist es leicht, den Kohlensäurefehler auszuschalten, dadurch, daß die Messung der Wasserstoffzahl zur Vermeidung der Kohlensäureabdunstung unter flüssigem Paraffin stattfindet.

Hier kommen jedoch als Fehlerquellen Salze und Eiweißkörper in Betracht. Die Voraussetzung für die Richtigkeit jeder Wasserstoffzahlmessung ist, daß im Harn keine Stoffe vorhanden sind, die mit dem Indikator oder mit dem Chinhydron chemische Verbindungen eingehen und dadurch die Wasserstoffionenkonzentration verändern. Bei der Gaskette wird nur der indifferente Wasserstoff benutzt. Der Salzfehler ist für physiologische Lösungen unter geeigneten Untersuchungsbedingungen im allgemeinen gering, sodaß er vernachlässigt werden kann. Michaelis' Untersuchungen zeigen, daß bei seinen Indikatoren die Veränderung in Gegenwart von Salzen sehr gering ist, zumal wenn der Harn, wie angängig, im Verhältnis 1:2 verdünnt wird. Besondere Schwierigkeiten treten bei der Messung nach der kolorimetrischen Methode auf, wenn der Harn durch Farbstoffe verfärbt ist, welche die Messung völlig unmöglich machen können. Dies ist z. B. bei ikterischen Harnen oder nach Verabreichung von Antradinonderivaten, wie des Istizins oder beispielsweise des als Harndesinfiziens verwandten Pyridiums der Fall. In diesen Fällen ist man auf die Gaskette oder auf die Chinhydronelektrode angewiesen.

Dem Salzfehler des Chinhydrons, über den von Soerensen verschiedene Arbeiten vorliegen, ist, wie gesagt, keine große Bedeutung beizumessen. Da bei den praktischen Messungen die zu bestimmenden Harne im Verhältnis 1:2 verdünnt werden können, so spielt er in Anbetracht der Tragweite der Unterschiede keine Rolle.

Größere Bedeutung kommt dem Eiweißfehler zu, da Harne unter pathologischen Bedingungen eiweißhaltig sein können. Bei Nierenerkrankungen werden wir zumeist gezwungen, diese eiweißhaltigen Harne auf ihre Wasserstoffzahl zu prüfen. Es

ist von Interesse, festzustellen, welchen Einfluß Eiweißkörper im Harn auf die Messung der Wasserstoffzahl nach den drei Methoden haben.

Untersuchungen über den Einfluß von Eiweißkörpern auf Indikatoren hat Michaelis bereits gemacht. Er schreibt:

„Wenn wir als Zusatz einen Eiweißkörper benutzen, so erhalten wir einen deutlich erkennbaren Indikatorfehler bei einer stark sauren Reaktion, bei der Eiweißkörper als Kation zugegen sind. Dagegen gibt Eiweiß in alkalischer Lösung keinen Indikatorfehler. Man muß allerdings berücksichtigen, daß die Messung im sauren und alkalischen Gebiet mit verschiedenen Indikatoren gemacht worden sind."

Er fand im stark sauren Gebiet (pH = 3) einen Eiweißfehler von 0,43 pH bei Verschiebung nach alkalischem Gebiet, während bei alkalischen Phosphatpuffern (pH = 7,5) der Fehler bedeutungslos wurde.

Über die Brauchbarkeit der Chinhydronelektrode in eiweißhaltigen Flüssigkeiten stellte Kolthoff Untersuchungen an. Phosphatlösungen wurden mit Blutserum versetzt. Kolthoff berichtet:

„Aus diesen Messungen ergibt sich, daß die Übereinstimmung immer sehr gut ist, wenn das pH kleiner als 5,5 ist. Wenn sich die Reaktion nach der alkalischen Seite verschiebt, werden Abweichungen gefunden, und zwar weist die Chinhydronelektrode immer eine zu saure Reaktion auf. Während eine Flüssigkeit mit einem pH = 8,0 bei Abwesenheit von Eiweiß vom Chinhydron sehr schwach gelbbraun gefärbt wird, werden die proteinhaltigen Lösungen bei einem pH größer als 6,0 mehr oder weniger braun bis rotbraun gefärbt. Weiterhin ist zu bemerken, daß sich das Potential der Chinhydronelektrode bei neutraler und alkalischer Lösung schnell ändert, und zwar werden die mit der Wasserstoffelektrode erhaltenen Abweichungen mit der Zeit immer größer. Sogar ändert sich das Potential schon dann und wann während der Messung. Der „Eiweißfehler" der Chinhydronelektrode ist abhängig von der Art des Eiweißes, von dessen Konzentration und der Wasserstoffionenkonzentration."

Es fehlen bisher Untersuchungen über die Frage, wie groß nun der Eiweißfehler unter den gegebenen Verhältnissen im Harn ist. Um hierüber Aufschluß zu gewinnen, wurde zunächst eine Versuchsreihe von Harnen mit künstlichem Eiweißzusatz angesetzt. 15 Harne wurden mit Blutserum (2, 1 und 0,5 ccm) versetzt, und jeweils eine zweite Probe derselben Harne wurde mit Wasser auf das gleiche Volumen gebracht. Es wurde darauf geachtet, daß der Eiweißgehalt der künstlich mit Eiweiß versehenen Harne annähernd dem natürlichen Eiweißgehalt pathologischer Harne entsprach. Die Harne wurden auf ihre Wasserstoffzahl sowohl kolorimetrisch mit den Indikatoren nach Michaelis in einer Verdünnung von 1:2, wie auch mit der Chinhydronelektrode in einer Verdünnung von 1:2 bei Zimmertemperatur unter Abschluß durch flüssiges Paraffin gemessen.

Das Ergebnis zeigen die Tabellen I bis III. Die mit Blutserum versetzten Harne weisen ein deutliches Steigen der Wasserstoffzahlen sowohl bei der Kolorimetrie als auch bei der Chinhydronelektrode auf, was durch das Zusetzen der alkalischen Serumflüssigkeit erklärt wird. Wichtig ist der Befund, daß bei den Werten pH kleiner als 6,0 (Spalte 2) sich die mit den beiden Methoden ermittelten Wasserstoffzahlen immer mehr nähern (Spalte 5). Dagegen bei den Wasserstoffzahlen über pH = 6,0 wird die Differenz zwischen den beiden Methoden größer (pH = 0,20 und mehr), wobei die kolorimetrische Methode höhere Wasserstoffzahlen anzeigt.

Die Frage, welche Methode den richtigen Wert ergibt, kann durch Messung im Harn nicht entschieden werden, da die als Standardelektrode dienende Wasserstoffelektrode wegen des Kohlensäurefehlers nicht anwendbar ist. Deshalb wurden, um genauen Aufschluß über die Größe des Eiweißfehlers zu erlangen, saure und alkalische Natriumphosphatpuffer angesetzt. Es wurden die Messungsergebnisse der Wasserstoffelektrode und der Chinhydronelektrode miteinander verglichen. Vergleiche mit dem kolorimetrischen Verfahren brauchten nicht mehr angestellt zu werden, da schon Michaelis derartige Untersuchungen ausgeführt hat. Für die Chinhydronelektrode ergab sich bei Verwendung der Tiegelelektrode ein annähernd konstantes Diffusionspotential von zwei Millivolt, das in den Tabellen

gleich in Abzug gebracht wurde.

Wie aus den Tabellen IV bis VII hervorgeht, steigt je nach dem Eiweißgehalt die Wasserstoffzahl, und zwar ist der pH-Sprung bei den sauren Puffern bei der Gaskette wie auch bei der Chinhydronelektrode gleich. Es ergibt sich also für die Chinhydronelektrode kein Eiweißfehler. Jedoch zeigen die alkalischen Pufferlösungen deutlich, daß der pH-Sprung bei der Chinhydronelektrode kleiner als bei der Gaskette ist, und zwar ergeben sich bei sinkender Pufferkonzentration steigende Differenzen. Mit anderen Worten gibt die Chinhydronelektrode im alkalischen Bereich zu saure Werte, wobei die Abweichung mit sinkender Pufferkonzentration zunimmt.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden genuine eiweißhaltige Harne selbst unter flüssigem Paraffin vergleichenden Messungen unterzogen. Tabelle VIII gibt zunächst die Wasserstoffzahlen eiweißfreier Harne wieder. Sie zeigt, daß im sauren und neutralen Bereich alle drei Methoden übereinstimmen, daß in alkalischen Harnen über 7,0 pH gute Übereinstimmung der Kolorimetrie und der Chinhydronelektrode besteht, während die Gaskette durch Kohlensäureverlust zu alkalische Wasserstoffzahlen gibt.

Tabelle IX, die die Messungsergebnisse in eiweißhaltigen Harnen zusammenfaßt, gibt ein anderes Bild. Bis 6,7 pH findet sich auch hier eine hinreichende Übereinstimmung bei den drei Methoden. Vergleicht man nun die Wasserstoffzahlen der Kolorimetrie und der Chinhydronelektrode oberhalb 6,7 pH — die Daten der Gaskette sind wieder wesentlich alkalischer —, so ergeben sich zu saure Werte der Chinhydronelektrode. Die Differenz beträgt als Mittelwert 0,26 pH. Überschreitet die Chinhydronelektrode den Wert 7,8 pH, so werden die Meßresultate unkonstant, da sich das Chinhydron bekanntlich in stark alkalischen Lösungen zersetzt. Aus diesem Grunde sind hier für die Chinhydronelektrode keine Werte in Tabelle IX angegeben.

Diese Ergebnisse erfahren ihre Bestätigung durch die Tabellen I—III und IV—VII. Die Tabellen VI—VII zeigen, daß unter den in Frage kommenden Bedingungen der Eiweißfehler der Chinhydronelektrode von Bedeutung ist. In Tabelle I—III

haben wir bei den Werten pH größer als 6,0 eine Differenz von größer als 0,20 pH, während den Werten unter 6,0 pH eine geringe Differenz, die in dem Fehlerbereich der Methodik liegen dürfte, entspricht. Vergleichen wir nun damit Tabelle IX. Auch hier wird deutlich, daß bis 6,0 pH kein systematischer Fehler zwischen den beiden Meßmethoden der Kolorimetrie und der Chinhydronelektrode vorhanden ist, dagegen über 6,0 pH erhebliche Differenzen nach der sauren Seite zu bemerken sind.

Was K o l t h o f f bei seinen mit Blutserum versetzten Phosphatlösungen fand, hat also auch bei der Messung eiweißhaltiger Harne praktische Bedeutung.

Das Ergebnis der vergleichenden Messungen für die Brauchbarkeit der Methoden läßt sich am besten in zwei Tabellen zusammenfassen, die die eingangs gestellte Frage erschöpfend beantworten:

E i w e i ß f r e i e H a r n e :

pH-Bereich	Optimale Methode	Brauchbare Methode	Unbrauchbare Methode
unter 7,0	Wasserstoffelektr.	Chinhydronelektr. Kolorimetrie	—
7.0—7,5	Chinhydronelektr.	Kolorimetrie	Wasserstoffelektr.
über 7,5	Kolorimetrie	—	Wasserstoffelektr. Chinhydronelktr.

E i w e i ß h a l t i g e H a r n e :

pH-Bereich	Optimale Methode	Brauchbare Methode	Unbrauchbare Methode
unter 6,0	Wasserstoffelektr.	Chinhydronelektr. Kolorimetrie	—
6,0—7,0	Wasserstoffelektr.	Kolorimetrie	Chinhydronelekt.
über 7,0	Kolorimetrie	—	Chinhydronelektr. Wasserstoffelektr.

Da die insgesamt 86 Messungen einen stetig fortschreitenden Kohlensäure- und Eiweißfehler für alle Meßmethoden ergeben haben, so sind die scharfen Grenzen in den Tabellen willkürlich angenommen.

Zusammenfassung:

Es wurden Untersuchungen angestellt mit dem Ziel, für den jeweiligen pH-Bereich die Fehlergröße der zur Verfügung stehenden Meßmethoden, der Wasserstoffelektrode, der Chinhydronelektrode und der kolorimetrischen Methode, in eiweißfreiem und eiweishaltigem Harn festzustellen. Die vergleichenden Messungen ergeben Verhältnisse, die in zwei Tabellen aufgezeichnet die Brauchbarkeit der verschiedenen Verfahren erschöpfend illustrieren:

Eiweißfreie Harne:

pH-Bereich	Optimale Methode	Brauchbare Methode	Unbrauchbare Methode
unter 7,0	Wasserstoffelektr.	Chinhydronelektr. Kolorimetrie	—
7,0—7,5	Chinhydronelektr.	Kolorimetrie	Wasserstoffelektr.
über 7,5	Kolorimetrie	—	Chinhydronelektr. Wasserstoffelektr.

Eiweißhaltige Harne:

pH-Bereich	Optimale Methode	Brnuchbare Methode	Unbrauchbare Methode
unter 6,0	Wasserstoffelektr.	Chinhydronelekt. Kolorimetrie	—
6,0—7,0	Wasserstoffelektr.	Kolorimetrie	Chinhydronelektr.
über 7,0	Kolorimetrie	—	Chinhydronelektr. Wasserstoffelektr.

Zum Schluß ist es mir ein Bedürfnis, Herrn Professor Dr. Curschmann und Herrn Priv.-Doz. Dr. Mainzer für die Anregung und die Anleitung zu dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Tabelle I

Künstlich mit Eiweiß versetzte Harne.

Meßmethode	1 Eiweißzusatz ohne pH	2 Eiweißzusatz mit pH	3 Differenz 2—1	4 Differenz 1 a—b	5 Differenz 2 a—b	6 Temp. °C	7 Eiweißgehalt g%
1. a. Kolorimetrie	4,95	5,90	+0,95	−0,28	+0,29	26	1,15
b. Chinhydron	5,23	5,61	+0,37			24	1,15
2. a. Kolorimetrie	5,15	6,15	+1.00	−0,04	+0,64	26	1,15
b. Chinhydron	5,19	5,51	+0,32			24	1,15
3. a. Kolorimetrie	6,20	6,65	+0,45	+0,26	+0,42	25	1,17
b. Chinhydron	5,94	6,23	+0,29			23	1,17
4. a. Kolorimetrie	6,30	6,50	+0.20	+0,26	+0,29	26	1,15
b. Chinhydron	6,04	6,21	+0,17			24	1,15
5. a. Kolorimetrie	6,50	7,30	+0,80	+0,05	+0,48	25	1 17
b. Chinhydron	6.45	6,82	+0,37			23	1,17

Tabelle II

Künstlich mit Eiweiß versetzte Harne.

Meßmethode	1 Eiweißzusatz ohne pH=	2 Eiweißzusatz mit pH—	3 Differenz 2—1	4 Differenz 1 a—b	5 Differenz 2 a—b	6 Temp. °C	7 Eiweißgehalt g%
1. a. Kolorimetrie	4,85	5,55	+0,70	−0,10	+0,12	21	0,64
b. Chinhydron	4,95	5,43	+0,48			19	0,64
2. a. Kolorimetrie	5,00	5,50	+0,50	−0,15	+0,10	22	0,64
b. Chinhydron	5,15	5,40	+0,25			20	0,64
3. a. Kolorimetrie	5,20	5,90	+0,70	−0,20	+0,28	22	0,64
b Chinhydron	5,40	5,62	+0,22			20	0,64
4. a. Kolorimetrie	5,70	6,25	+0,55	—	+0,26	21	0,66
b. Chinhydron	5,70	5,99	+0,29			19	0,66
5. a. Kolorimetrie	6,35	6,55	+0,20	+0,15	+0,19	21	0,66
b. Chinhydron	6,20	6.36	+0,16			19	0,66

Tabelle III.

Künstlich mit Eiweiß versetzte Harne.

Meßmethode	1 Eiweißzusatz ohne pH=	2 Eiweißzusatz mit pH=	3 Differenz 2—1	4 Differenz 1 a—b	5 Differenz 1 a—b	6 Temp. °C	7 Eiweißgehalt g%
1. a. Kolorimetrie	5,00	5,50	+0,50	—0,38	+0,04	21	0,31
b. Chinhydron	5,38	5,46	+0,08			17,5	0,31
2. a. Kolorimetrie	5,00	5,50	+0,50	—0,19	+0,11	21	0,31
b. Chinhydron	5,19	5,39	+0,20			17,5	0,31
3. a. Kolorimetrie	5,25	5,60	+0,35	—0,03	+0,06	18	0,33
b. Chinhydron	5,28	5,44	+0,26			18	0,33
4. a. Kolorimetrie	5,45	5,70	+0,25	—	+0,10	18	0,33
b. Chinhydron	5,45	5,60	+0,15			18	0,33
5. a. Kolorimetrie	6,40	6,65	+0,25	+0,15	+0,27	21	0,31
b. Chinhydron	6,25	6,38	+0,13			17,5	0,31

Tabelle IV.

Mit Eiweiß versetzte Natriumphosphatpuffer.

0,16n Natriumphosphatpuffer
Temp.: 18°C

1 Eiweißgehalt g%	2 Gaskette pH	3 Chinhydron pH	4 Differenz 2—3
—	5,78	5,78	—
0.37	5,80	5,81	—0,01
0,73	5,84	5,85	—0,01
1,46	5,99	5,98	+0,01

0,08n Natriumphosphatpuffer
Temp.: 18°C

1 Eiweißgehalt g%	2 Gaskette pH	3 Chinhydron pH	4 Differenz 2—3
—	5,77	5,77	—
0,37	5,87	5,88	—0,01
0,73	5,94	5,97	—0,03
1,46	6,13	6,11	+0,02

0,02n Natriumphosphatpuffer
Temp.: 18°C

1 Eiweißgehalt g%	2 Gaskette pH	3 Chinhydron pH	4 Differenz 2—3
—	5,78	5,78	—
0,37	6,17	6,12	+0,05
0.73	6,38	6,41	—0,03
1,46	6,80	6,88	—0,08

Tabelle V.

Mit Eiweiß versetzte Natriumphosphatpuffer

0,16n Natriumphosphatpuffer
Temp,: 18°C

1 Eiweißgehalt g%	2 Gaskette pH=	3 Chinhydron pH=	4 Differenz 2—3
—	5,75	5,75	—
0,33	5,80	5,80	—
0,66	5,91	5,92	—0,01
1,32	6,01	6,03	—0,02

0,08n Natriumphosphatpuffer
Temp.: 18°C

1 Eiweißgehalt g%	2 Gaskette pH=	3 Chinhydron pH=	4 Differenz 2—3
—	5,75	5,75	—
0,33	5,82	5,82	—
0,66	6,01	6,00	+0,01
1,32	6,15	6,12	+ 0,03

0,04n Natriumphosphatpuffer
Temp.: 18°C

1 Eiweißgehalt g%	2 Gaskette pH=	3 Chinhydron pH=	4 Differenz 2—3
—	5,75	5,75	—
0,33	5,87	5,84	+0,03
0,66	6,08	6,08	—
1,32	6,36	6,34	+0,02

0,02n Natriumphosphatpuffer
Temp.: 18°C

1 Eiweißgehalt g%	2 Gaskette pH=	3 Chinhydron pH=	4 Differenz 2—3
—	5,73	5,73	—
0,33	6,01	5,99	+0,02
0,66	6,46	6,50	—0,04
1,32	6,75	6,77	—0,02

Tabelle VI.

Mit Eiweiß versetzte Natriumphosphatpuffer.

0,16n Natriumphosphatpuffer
Temp.: 17°C

1 Eiweißgehalt g%	2 Gaskette pH =	3 Chinhydron pH=	4 Differenz 2—3
—	6,80	6,80	—
0,35	6,85	6,86	−0,01
0,71	6,89	6,90	−0,01
1,41	6,92	6,92	—

0,04n Natriumphosphatpuffer
Temp.: 17°C

1 Eiweißgehalt g%	2 Gaskette pH=	3 Chinhydron pH=	4 Differenz 2—3
—	6,80	6,80	—
0,35	6,84	6,90	−0,06
0,71	6,98	6,95	+0,03
1,41	7,15	7,09	+0,06

0,02n Natriumphosphatpuffer
Temp.: 17°C

1 Eiweißgehalt g%	2 Gaskette pH	3 Chinhydron pH	4 Differenz 2 3
—	6,82	6,82	—
0,35	7,01	6,97	+0,04
0,71	7,15	7,01	+0,14
1,41	7,38	7,23	+0,15

Tabelle VII.

Mit Eiweiß versetzte Natriumphosphatpuffer.

0,16n Natriumphosphatpuffer
Temp.: 17°C

1 Eiweißgehalt g%	2 Gaskette pH=	3 Chinhydron pH=	4 Differenz 2—3
—	7,18	7,18	-
0,35	7,23	7,22	+0,01
0,71	7,25	7,23	+0,02
1,41	7,29	7,24	+0,05

0,08n Natriumphosphatpuffer
Temp.: 17°C

1 Eiweißgehalt g%	2 Gaskette pH=	3 Chinhydron pH=	4 Differenz 2—3
—	7,20	7,20	—
0,35	7,31	7,25	+0,06
0,71	7,34	7,27	+0,07
1,41	7,48	7,29	+0,19

0,04n Natriumphosphatpuffer
Temp.: 17°C

1 Eiweißgehalt g%	2 Gaskette pH=	3 Chinhydron pH=	4 Differenz 2—3
—	7,20	7,20	—
0,35	7,32	7,25	+0,07
0,71	7,43	7,30	+0,13
1,41	7,65	7,38	+0,27

0,02n Natriumphosphatpuffer
Temp.: 17°C

1 Eiweißgehalt g%	2 Gaskette pH=	3 Chinhydron pH=	4 Differenz 2—3
—	7,06	7,06	
0,35	7,31	7,29	+0,02
0,71	7,43	7,32	+0,11
1,41	7,81	7,50	+0,31

Tabelle VIII.

Eiweißfreie Harne.
Temp.: 18°C

Nr.	Kolorimetrie pH=	Chinhydron pH=	Gaskette pH=
1	4,90	4,86	4,86
2	5,10	5,12	5,11
3	5,20	5,17	5,19
4	5,30	5,26	5,30
5	5,35	5,30	5,32
6	5,35	5,34	5,35
7	5,60	5,60	5,56
8	5,65	5,67	5,61
9	5,95	5,83	5,79
10	6,05	5,95	6,11
11	6,05	6,15	5,95
12	6,30	6,32	6,29
13	6,50	6,49	6,51
14	6,85	6,95	6,96
15	7,20	7,25	7,50
16	7,20	7,16	7,55
17	7,30	7,28	7,46
18	7,35	7,30	7,71
19	7,40	7,38	7,74
20	7,40	7,35	7,76
21	7,45	7,40	8,02
22	7,50	7,30	7,78
23	7,50	7,61	7,86
24	7,55	7,47	7,86
25	7,55	7,51	8,09
26	7,60	7,54	8,02
27	7,60	7,58	7,95
28	7,65	7,67	7,97
29	7,65	7,63	8,04
30	7,65	7,65	7,97
31	7,70	7,63	8,04

Tabelle IX.

Eiweißhaltige Harne.
Temp.: 18°C

Nr.	Kolorimetrie pH=	Chinhydron pH=	Gaskette pH=	Eiweißgehalt g%
1	4,70	4,81	4,78	
2	4.70	4,67	4,69	
3	4,75	4,79	4,80	
4	4,80	4,92	4,88	
5	4,85	5,04	4,93	0,28
6	5,15	5,36	5,26	
7	5.20	5,32	5,35	0,06
8	5,25	5,31	5,45	
9	5,50	5,64	5,49	
10	5,65	5,62	5,57	
11	5,65	5,64	5,63	0,31
12	6,70	6,81	6,92	
13	7,05	6,92	7,17	0,39
14	7,20	6,92	7,46	
15	7,25	6,23	7,58	0,45
16	7,35	6,91	7,76	
17	7,45	7,32	7,53	0,20
18	7,50	7,33	7,93	
19	7,55	7,37	7,90	1,60
20	7,75	7,67	7,98	
21	7,80	7,74	8,00	
22	7,90	7,77	8,09	
23	7,90	—	8,14	1,36
24	7,90	—	8,05	
25	7,95	—	8,19	
26	7,95	—	8,43	

Literaturnachweis:

1. L. Michaelis und A. Gyemant: Die Bestimmung der Wasserstoffzahl durch Indikatoren. Biochem. Ztschr. Bd. 109 S. 165.
2. R. Schaefer und F. Schmidt: Die Chinhydronelektrode bei klinischen pH-Messungen. Biochem. Ztschr. Bd. 156 S. 63.
3. Kolthoff: Die Zuverlässigkeit der Chinhydronelektrode für die Messung der H-Ionenkonzentration in verschiedenen Lösungen. Ztschr. f. physiol. Chemie Bd. 144 S. 259.
4. F. Mainzer: Die Bedeutung der Wasserstoffzahl des Harnes. Klin. Wochenschr. 1929 S. 1794.
5. Beck und Lauber: Zur Frage der pH-Messung des Urins unter vitalen Verhältnissen. Klin. Wochenschr. 1928 S. 2241.
6. F. Mainzer und T. C. Shen: Die Gleichgewichte zwischen CO_2 und Phosphatlösungen. Biochem. Ztschr. Bd. 215 S. 137.
7. F. Mainzer: Zur Messung der Wasserstoffzahl des Harnes. Klin. Wochenschr. 1929 S. 109.
8. F. Mainzer: Über die obere Grenze der Wasserstoffzahl und Bikarbonatkonzentration des Harnes. Biochem. Ztschr. Bd. 207 S. 159.
9. F. Mainzer und M. Bruhn: Über Löslichkeit, Dissoziation und Spannung der Kohlensäure im Harn. Biochem. Ztschr. Bd. 230 S. 395.
10. S. P. L. Soerensen, M. Soerensen und K. Linderström-Lang: Ann. de Chemie. Bd. 15 S. 111, 1921.
11. K. Linderström-Lang: Compt. rend. du Lab. Carlsberg. Bd. 15 Nr. 4, 1924.

Lebenslauf.

Verfasser wurde am 14. Februar 1907 als Sohn des Zahnarztes Dr. Hugo Eden zu Wilhelmshaven geboren. Seine Schulbildung erhielt er auf der realgymnasialen Abteilung des Gymnasiums zu Wilhelmshaven, das er Ostern 1927 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Um Zahnmedizin zu studieren, besuchte er die Universitäten zu Freiburg i. Br., Münster in Westfalen und Rostock. Am 6. November 1928 bestand er die zahnärztliche Vorprüfung in Münster i. W. und am 11. Juli 1931 die zahnärztliche Staatsprüfung in Rostock.